(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7621646号
(P7621646)

(45)発行日　令和7年1月27日(2025.1.27)

(24)登録日　令和7年1月17日(2025.1.17)

(51)国際特許分類

Ｄ２１Ｈ　21/18　(2006.01)	Ｄ２１Ｈ	21/18	
Ｄ２１Ｈ　27/00　(2006.01)	Ｄ２１Ｈ	27/00	Ｅ
Ｃ０８Ｆ　220/56　(2006.01)	Ｃ０８Ｆ	220/56	

請求項の数　3　（全16頁）

(21)出願番号　特願2021-107700(P2021-107700)
(22)出願日　令和3年6月29日(2021.6.29)
(65)公開番号　特開2023-5652(P2023-5652A)
(43)公開日　令和5年1月18日(2023.1.18)
審査請求日　令和6年5月1日(2024.5.1)

(73)特許権者　000109635
星光ＰＭＣ株式会社
東京都中央区日本橋本町３丁目３番６号
(74)代理人　100164828
弁理士　蔦 康宏
(72)発明者　蝦名 雄貴
千葉県市原市八幡海岸通１７番地２ 星光ＰＭＣ株式会社内
審査官　竹中 辰利

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　層間強度向上剤、および抄き合わせ紙の製造方法

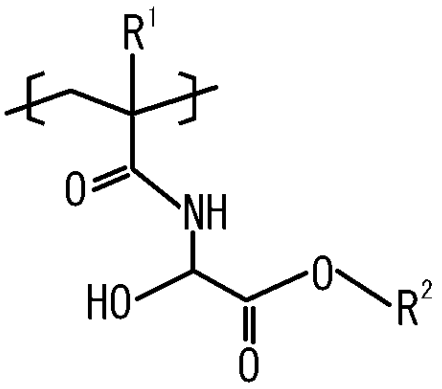
(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

３級アミノ基および４級アンモニウム塩からなる群より選ばれる少なくとも１種を含有するカチオン性ビニルモノマー単位（ａ）を５０～１００モル％、および（メタ）アクリルアミド類（ｂ）を０～５０モル％をモノマーユニットとして含有して成るカチオン性樹脂（Ｉ）と、以下の一般式（Ａ）で示されるビニルモノマー（ｃ）を４～２０モル％、および（メタ）アクリルアミド類（ｂ）を８０～９６モル％モノマーユニットとして含有して成るアニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ）とを含有して成り、かつカチオン性樹脂（Ｉ）とアニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ）の比率が質量比で（Ｉ）：（ＩＩ）＝１０：９０～４０：６０であることを特徴とする層間強度向上剤。

一般式（Ａ）

【化１】



（式中Ｒ^{1}はＨ又はＣＨ$_{3}$を表し、Ｒ^{2}はＨ、Ｎａ、Ｋ又はＮＨ$_{4}$を表す）

【請求項２】

３級アミノ基および４級アンモニウム塩からなる群より選ばれる少なくとも１種を含有するカチオン性ビニルモノマー単位（ａ）がジアリルジメチルアンモニウムクロライドである請求項１記載の層間強度向上剤。

【請求項３】

請求項１または２に記載の層間強度向上剤を湿紙表面へスプレーした後に抄き合わせる、抄き合わせ紙の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、優れた層間強度向上効果を有する層間強度向上剤に関するものである。また、前記層間強度向上剤を含有するスプレー液を湿紙表面へスプレー塗布する、抄き合わせ紙の製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

製紙産業で製造される坪量の高い板紙（コート白ボールや紙管原紙等）は、複数の紙層を抄造しその後抄き合わせる方法により製造されている。しかしながら、抄き合わせ紙の紙層同士の層間強度が不十分である場合、板紙製品として使用する際の層間剥離、印刷時のふくれ等のトラブルが生じやすい。

【０００３】

そこで紙層同士の抄き合わせの際、層間強度向上効果を有する化合物を含有する液を湿紙表面へスプレー塗布することで、抄き合わせ紙の層間強度を向上させている。具体的な化合物としては、未糊化澱粉またはイオン性ポリアクリルアミド、あるいはその両方であり、抄き合わせ紙の層間強度をより高めるために、様々な技術が提案されている。

【０００４】

例えば、未糊化澱粉、イオン性ポリアクリルアミド、水溶性アルミニウム化合物ならびに水溶性無機電解質から成る混合物を湿紙表面へスプレーした後、抄き合わせ抄造を行う方法が提案されている（特許文献１）。また、カチオン性ポリアクリルアミド系樹脂とアニオン性アクリルアミド系樹脂からなる層間強度向上剤が提案されている（特許文献２）。さらに、特定のカチオンモノマーとアニオンモノマーを重合した水溶性高分子からなる層間強度向上剤が提案されている（特許文献３）。

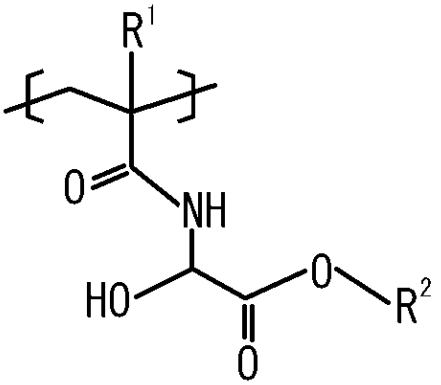
【０００５】

しかしながら、これらの提案では依然として層間強度向上効果において十分に満足できるものではなく、特に、古紙のリサイクル率の向上、古紙の品質の低下を背景に、より高い強度を要求される紙種の紙力向上効果に関して十分に満足できるものではなかった。

【０００６】

一方、（メタ）アクリルアミドのグリオキシル酸変性体とカチオンモノマーからなるポリ

アクリルアミド系樹脂を製紙用添加剤として用いる方法が開示されている（特許文献４および５）。
【０００７】
しかしながら、これらの発明はパルプスラリーへの添加を想定したものであり、層間強度向上剤として用いた場合の紙力向上についての記載はない。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００８】
【文献】特開２０１８－３２３１号公報
【文献】特開２００２－３１７３９３号公報
【文献】特開２０１０－０７７５６７号公報
【文献】国際公開第２０１７／０７３３５５号公報
【文献】国際公開第２０１２／１６４９１６号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
本発明は、優れた層間強度向上効果を有する層間強度向上剤およびこれを含有するスプレー液を湿紙表面へスプレー塗布する、抄き合わせ紙の製造方法を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【００１０】
本発明者は、上記の課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、特定のカチオン性樹脂と、特定のアニオン性アクリルアミド系樹脂をある割合で混合した層間強度向上剤を湿紙にスプレーすると、効率よく湿紙表面に定着し、優れた層間強度を発現することを見出し、本発明を完成するに至った。
【００１１】
すなわち、前記課題を解決するための手段である本発明は、
＜１＞３級アミノ基および４級アンモニウム塩からなる群より選ばれる少なくとも１種を含有するカチオン性ビニルモノマー単位（ａ）を５０～１００モル％、および（メタ）アクリルアミド類（ｂ）を０～５０モル％をモノマーユニットとして含有して成るカチオン性樹脂（Ｉ）と、以下の一般式（Ａ）で示されるビニルモノマー（ｃ）を４～２０モル％、および（メタ）アクリルアミド類（ｂ）を８０～９６モル％モノマーユニットとして含有して成るアニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ）とを含有して成り、かつカチオン性樹脂（Ｉ）とアニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ）の比率が質量比で（Ｉ）：（ＩＩ）＝１０：９０～４０：６０であることを特徴とする層間強度向上剤、
【００１２】
一般式（Ａ）
【００１３】
【化１】



（式中R^1はH又はCH_3を表し、R^2はH、Na、K又はNH_4を表す）
【００１４】
＜２＞３級アミノ基および４級アンモニウム塩からなる群より選ばれる少なくとも１種を含有するカチオン性ビニルモノマー単位（ａ）がジアリルジメチルアンモニウムクロライドである前記＜１＞の層間強度向上剤、
【００１５】
＜３＞前記＜１＞または＜２＞に記載の層間強度向上剤を湿紙表面へスプレーした後に抄き合わせる、抄き合わせ紙の製造方法、
である。
【発明の効果】
【００１６】
湿紙表面にスプレー塗布することで優れた層間強度向上効果を有する、層間強度向上剤を提供することができる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１７】
本発明における層間強度向上剤は、特定のモノマー構成を有するカチオン性樹脂（Ｉ）と特定のモノマー構成を有するアニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ）とを含有する必要がある。
【００１８】
カチオン性樹脂（Ｉ）は、３級アミノ基および４級アンモニウム塩からなる群より選ばれる少なくとも１種を含有するカチオン性ビニルモノマー単位（ａ）を５０～１００モル％、および（メタ）アクリルアミド類（ｂ）を０～５０モル％をモノマーユニットの構成成分として含有する。
【００１９】
３級アミノ基および４級アンモニウム塩からなる群より選ばれる少なくとも１種を含有するカチオン性ビニルモノマー単位（ａ）は、３級アミノ基を含有するビニルモノマー、および４級アンモニウム塩を含有するビニルモノマーからなる群より選ばれる少なくとも１種を、単独重合、あるいは共重合の成分として使用することで導入することができる。
【００２０】
３級アミノ基を含有するビニルモノマーとしては、例えばジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、およびジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等のジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート類；ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、およびジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等のジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリルアミド類；ジ（メタ）アリルメチルアミンおよびジ（メタ）アリルエチルアミン等のジ（メタ）アリルアルキルアミン類；および前記３級アミノ基を有するビニルモノマーの塩酸塩や硫酸塩等の無機酸塩類、並びに前記３級アミノ基を有するビニルモノマーのギ酸塩、および酢酸塩等の有機酸塩類が挙げられる。
【００２１】
４級アンモニウム塩を含有するビニルモノマーとしては、前記３級アミノ基を有するビニルモノマーと４級化剤との反応によって得られるビニルモノマーが挙げられる。前記４級化剤としては、メチルクロライド、およびメチルブロマイド等のアルキルハライド；ベンジルクロライド、およびベンジルブロマイド等のアラルキルハライド；ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、エピクロロヒドリン、３－クロロ－２－ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、並びにグリシジルトリアルキルアンモニウムクロライド等が挙げられる。
【００２２】
これらの中でも、特に４級アンモニウム塩を含有するカチオン性ビニルモノマー単位がｐＨによるカチオン性の変動が小さく、スプレー時に安定的にカチオン性を維持できるため、層間強度向上効果に有利であり好ましく、層間強度向上効果の点からジアリルジメチル

アンモニウムクロライドがより好ましい。１級アミノ基および２級アミノ基を含有するカチオン性ビニルモノマー単位をカチオン性樹脂（Ｉ）に用いた場合、アニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ）と混合して層間強度向上剤とした際に、増粘ないしゲル化しやすくなるため不適である。

【００２３】

３級アミノ基および４級アンモニウム塩からなる群より選ばれる少なくとも１種を含有するカチオン性ビニルモノマー（ａ）の割合は、（ａ）と（ｂ）成分の合計１００モル％のうち５０～１００モル％の範囲内である必要がある。５０モル％未満であると、層間強度向上剤としての層間強度向上効果が低下する。

【００２４】

（メタ）アクリルアミド類（ｂ）は、アクリルアミド、またはメタクリルアミドを共重合の成分として使用することで導入することができる。共重合の成分として使用するアクリルアミドは粉体でも、水溶液でも使用することができる。カチオン性樹脂（Ｉ）の構成成分中の（メタ）アクリルアミド単位（ｂ）の割合は、（ａ）と（ｂ）成分の合計１００モル％のうち０～５０モル％の範囲内である必要がある。

【００２５】

カチオン性樹脂（Ｉ）の構成成分には、任意成分として、本発明の効果に支障のない限りにおいて、（ａ）、（ｂ）成分の一部に代えて、その他の構成成分を含有することができる。その他の成分のビニルモノマー等として例えば、カルボキシル基を含有するアニオン性ビニルモノマーなどが挙げられる。これらは１種単独で用いても良いし、２種以上を併用しても良い。カチオン性樹脂（Ｉ）の構成成分中の任意成分の割合は、１０モル％以下であることが好ましい。

【００２６】

カルボキシル基を含有するアニオン性ビニルモノマーとしてはアクリル酸、メタクリル酸、２－（メタ）アクリルアミド－Ｎ－グリコール酸、Ｎ－アクリロイルグリシン、３－アクリルアミドプロパン酸、４－アクリルアミドブタン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、およびそれらの塩などが挙げられる。

【００２７】

カチオン性樹脂（Ｉ）を本発明の層間強度向上剤の構成成分として用いた際に、スプレーしやすい粘度に調整するため、連鎖移動剤（ｄ）をカチオン性樹脂（Ｉ）の構成成分として導入してもよい。連鎖移動剤（ｄ）は、層間強度向上効果の観点から、（ａ）と（ｂ）成分（前記任意成分を用いた場合はこれも含める）の合計１００モル％に対して０～１．５モル％の割合が好ましい。

【００２８】

連鎖移動剤（ｄ）としては、２－メルカプトエタノール、３－メルカプトプロピオン酸、チオグリコール酸およびそのエステル類等のチオール基を有する化合物；亜リン酸塩、亜リン酸塩、次亜リン酸塩、次亜リン酸塩およびそれらの水和物等；亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、亜二チオン酸塩、メタ重亜硫酸塩およびそれらの水和物；アリルスルホン酸およびメタリルスルホン酸のナトリウム塩；カリウム塩等のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩などの（メタ）アリルスルホン酸およびその塩；およびイソプロピルアルコール等を挙げることができる。

【００２９】

カチオン性樹脂（Ｉ）の分子量については、特に制限はないが、重量平均分子量が１０，０００～５００，０００ｇ／モルであると、層間強度向上剤とした際にスプレーしやすいため好ましい。

【００３０】

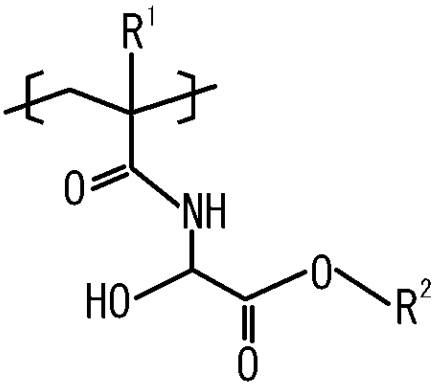
アニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ）は以下の一般式（Ａ）で示されるビニルモノマー（ｃ）を４～２０モル％、および（メタ）アクリルアミド類（ｂ）を８０～９６モル％をモノマーユニットの構成成分として含有する。

【００３１】

一般式（Ａ）

【００３２】

【化２】



（式中Ｒ^{1}はＨ又はＣＨ$_{3}$を表し、Ｒ^{2}はＨ、Ｎａ、Ｋ又はＮＨ$_{4}$を表す）

【００３３】

一般式（Ａ）で表される構造を構成することができるモノマーとしては、２－アクリルアミド－Ｎ－グリコール酸、２－メタアクリルアミド－Ｎ－グリコール酸またはそれらのナトリウム、カリウム、アンモニウム等の塩類が挙げられ、これらのモノマーを用いない場合には、グリオキシル酸類を用いて共重合後の（メタ）アクリルアミド系重合体の一般式（Ａ）で表される構造を導入することができる。グリオキシル酸類としては、グリオキシル酸およびそのナトリウム、カリウム、アンモニウム等の塩類が挙げられる。

【００３４】

一般式（Ａ）で示されるビニルモノマー（ｃ）の割合は、（ｂ）と（ｃ）成分の合計１００モル％のうち４～２０モル％の範囲内である必要がある。４モル％未満であると、層間強度向上剤としての層間強度向上効果が低下し、２０モルを超えては、層間強度向上剤として使用した場合に水への希釈分散性が悪くなる。

【００３５】

アニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ）の構成成分中の（メタ）アクリルアミド単位（ｂ）の割合は、（ｂ）と（ｃ）成分の合計１００モル％のうち８０～９６モル％の範囲内である必要がある。８０モル％未満や９６モル％を超えると、層間強度向上剤としての層間強度向上効果が低下する。

【００３６】

アニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ）の構成成分には、任意成分として、本発明の効果に支障のない限りにおいて、（ｂ）、（ｃ）成分の一部に代えて、２級アミノ基、３級アミノ基および４級アンモニウム塩からなる群より選ばれる少なくとも１種を含有するカチオン性ビニルモノマーや、カルボキシル基を含有するアニオン性ビニルモノマー、その他ビニルモノマーを用いても良い。これらは１種単独で用いても良いし、２種以上を併用しても良い。アニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ）の構成成分中の任意成分の割合は、１０モル％以下であることが好ましい。

【００３７】

２級アミノ基を含有するビニルモノマーとしては、例えばジアリルアミン、およびジアリルアミンの塩酸塩や硫酸塩等の無機酸塩類、並びにギ酸塩、および酢酸塩等の有機酸塩類が挙げられる。

【００３８】

３級アミノ基を含有するビニルモノマーとしては、例えばジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、およびジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等のジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート類；ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、およびジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等のジアルキルアミノアル

キル（メタ）アクリルアミド類；ジ（メタ）アリルメチルアミンおよびジ（メタ）アリルエチルアミン等のジ（メタ）アリルアルキルアミン類；および、これら前記した３級アミノ基を有するビニルモノマーの、塩酸塩や硫酸塩等の無機酸塩類あるいはギ酸塩、および酢酸塩等の有機酸塩類が挙げられる。

【００３９】

４級アンモニウム塩を含有するビニルモノマーとしては、前記３級アミノ基を有するビニルモノマーと４級化剤との反応によって得られるビニルモノマーが挙げられる。前記４級化剤としては、メチルクロライド、およびメチルブロマイド等のアルキルハライド；ベンジルクロライド、およびベンジルブロマイド等のアラルキルハライド；ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、エピクロロヒドリン、３－クロロ－２－ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、並びにグリシジルトリアルキルアンモニウムクロライド等が挙げられる。

【００４０】

カルボキシル基を含有するアニオン性ビニルモノマーとしては、カチオン性樹脂（Ｉ）で挙げたカルボキシル基を含有するアニオン性ビニルモノマーなどが挙げられる。

【００４１】

その他ビニルモノマーとしては、Ｎ－エチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド等のＮ置換（メタ）アクリルアミド；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート等のジ（メタ）アクリレート類；Ｎ，Ｎ’－メチレンビス（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ’－エチレンビス（メタ）アクリルアミド等のビス（メタ）アクリルアミド類；アジピン酸ジビニル、セバシン酸ジビニル等のジビニルエステル類；水溶性アジリジニル化合物、水溶性多官能エポキシ化合物、シリコン系化合物などのような架橋剤として作用する成分あるいは、（メタ）アリルスルホン酸またはその塩、（メタ）アリルアルコール、（メタ）アリルアミン等の（メタ）アリル類や、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリロニトリル、スチレン、スチレン誘導体、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、およびメチルビニルエーテル等のノニオン性ビニルモノマーなどが挙げられる。

【００４２】

アニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ）を本発明の層間強度向上剤の構成成分として用いた際に、スプレーしやすい粘度に調整するため、カチオン性樹脂（Ｉ）に使用できるとして挙げた連鎖移動剤（ｄ）をアニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ）の構成成分として導入することができる。連鎖移動剤（ｄ）は、水への希釈分散性と層間強度向上効果の観点から、（ｂ）と（ｃ）成分（前記任意成分を用いた場合はこれも含める）の合計１００モル％に対して０．１～３モル％の割合が好ましい。アニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ）に使用する連鎖移動剤（ｄ）としては、メタアリルスルホン酸ナトリウムが粘度調整のしやすさ、工業的に入手しやすい点で好ましい。

【００４３】

アニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ）の分子量については、特に制限はないが、重量平均分子量が１００，０００～５０００，０００ｇ／モルであると、層間強度向上効果が高いため好ましい。

【００４４】

カチオン性樹脂（Ｉ）およびアニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ）を合成するために使用される重合開始剤は、特に限定されるものではなく、公知のものが使用できる。例えば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過酸化水素、過酸化ベンゾイル、ｔｅｒｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルパーオキサイド等の過酸化物、臭素酸ナトリウム、臭素酸カリウム等の臭素酸塩、過ホウ素酸ナトリウム、過ホウ素酸カリウム、過ホウ素酸アンモニウム等の過ホウ素酸塩、過炭酸ナトリウム、過炭酸カリウム、過炭酸アンモニウム等の過炭酸塩、過リン酸ナトリウム、過リン酸カリウム、過リン酸アンモニウム等の過リン酸塩等が例示できる。この場合、単独でも使用できるが、還元剤と組み合わせてレドックス系重合開始剤としても使用でき

る。
【００４５】
還元剤としては、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩あるいはＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン等の有機アミン、２，２’－アゾビス－２－アミジノプロパン塩酸塩等のアゾ化合物、アルドース等の還元糖等が例示できる。また、アゾビスイソブチロニトリル、２，２’－アゾビス－２－アミジノプロパン塩酸塩、２，２’－アゾビス－２，４－ジメチルバレロニトリル、４，４’－アゾビス－４－シアノ吉草酸およびその塩等のアゾ化合物も使用可能である。これらの開始剤は２種類以上併用してもよい。
【００４６】
カチオン性樹脂（Ｉ）およびアニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ）の製造方法としては、特に制限はなく、従来公知の各種の方法を採用することができる。例えば、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下、撹拌機および温度計を備えた反応容器に、前述のモノマーと溶媒である水（必要に応じて有機溶媒を併用することも可能である）、必要に応じて連鎖移動剤や架橋剤を仕込む、さらに必要に応じて硫酸、塩酸等の酸もしくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等のアルカリといったｐＨ調整剤によりｐＨを調製する。その後重合開始剤を加え、反応温度２０～９０℃で１～１５時間反応させ、目的とするカチオン性樹脂（Ｉ）およびアニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ）を得ることが出来る。また、必要に応じて、モノマー、水、連鎖移動剤、架橋剤、ｐＨ調整剤、重合開始剤の一部または全量を反応容器に滴下しながら重合することもできる。
【００４７】
（メタ）アクリルアミド系共重合体にグリオキシル酸を反応せることによって一般式（Ａ）の構造を導入する場合は、（メタ）アクリルアミド系共重合体の製造時にグリオキシル酸を同時に仕込んで反応してもよいし、（メタ）アクリルアミド系共重合体を製造したものにグリオキシル酸を添加して反応してもよい。反応条件に特に制限はないが、通常は反応温度２０～９０℃、反応時間３０分～１０時間程度で行われる。
【００４８】
カチオン性樹脂（Ｉ）とアニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ）を混合することで層間強度向上剤とすることができる。カチオン性樹脂（Ｉ）とアニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ）の比率は質量比で（Ｉ）：（ＩＩ）＝１０：９０～４０：６０の範囲内である必要がある。カチオン性樹脂（Ｉ）の割合が質量比で１０％未満の場合、層間強度向上剤としての層間強度向上効果が低下し、４０％を超えては、層間強度向上剤としての層間強度向上効果が頭打ちになるばかりか、経済的にも不利益である。
【００４９】
カチオン性樹脂（Ｉ）とアニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ）の混合方法は特に指定はないが、カチオン性樹脂（Ｉ）とアニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ）を混ぜる方法、カチオン性樹脂（Ｉ）の存在下に、アニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ）を構成するモノマー類を重合して混ぜる方法、
アニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ）の存在下にカチオン性樹脂（Ｉ）を構成するモノマーを重合して混ぜる方法を用いることができる。
【００５０】
カチオン性樹脂（Ｉ）およびアニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ）を含有する層間強度向上剤は、通常水溶液の状態で供給される。層間強度向上剤に含まれるカチオン性樹脂（Ｉ）およびアニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ）の濃度に関しては特に制限はないが、輸送コスト、取扱いの観点から１０～４０質量％が好ましい。
【００５１】
層間強度向上剤の粘度に関しては特に制限はないが、前記濃度におけるＢ型粘度が１０～１５，０００ｍＰａ・ｓ（２５℃）程度であると、取扱いの観点から好ましい。また、層間強度向上剤のｐＨに関しては特に制限はないが、２．５～７．０であると、カチオン性樹脂（Ｉ）およびアニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ）を構成するモノマー単位の加水分解が発生しにくいため好ましい。

【００５２】
本発明の抄き合わせ紙の製造方法においては、前記層間強度向上剤を湿紙表面へスプレーした後に抄き合わせる。尚、従来層間スプレー剤として使用されている澱粉、変性澱粉、カゼイン、ＣＭＣなどの他の製紙用添加剤も、各々の紙種に要求される物性を発現させるために、本発明に係る層間強度向上剤に加え必要に応じて併用することができる。
【００５３】
前記層間強度向上剤の希釈液濃度は、固形分濃度で０．０１～８質量％、好ましくは０．１～５質量％である。また、希釈した層間スプレー剤の使用時の粘度は１～５０ｍＰａ・ｓ程度、好ましくは、１～１０ｍＰａ・ｓ（２５℃）であり、ｐＨは２．０～８．０である。スプレー塗布量については、特に限定はないが、通常、紙層１層間について、固形分で０．１～５ｇ／ｍ^{2}である
【００５４】
本発明の抄き合わせ紙の製造方法において、紙の原料となるパルプとしては、クラフトパルプおよびサルファイトパルプ等の晒、又は未晒化学パルプ；砕木パルプ、機械パルプ、サーモメカニカルパルプ等の晒、又は未晒高収率パルプ；新聞古紙、雑誌古紙、段ボール古紙および脱墨古紙等の古紙パルプが挙げられる。これらのパルプは水で希釈されスラリー状に調製された後に紙として抄造される。パルプスラリーは酸性系または中性系のいずれのパルプスラリーを用いても良い。
【００５５】
本発明の抄き合わせ紙の製造方法においては、パルプスラリーに対し、クレー、カオリン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン等の填料、乾燥紙力増強剤、湿潤紙力増強剤、サイズ剤、サイズ定着剤、消泡剤、ｐＨ調整剤、染料、蛍光増白剤、歩留り向上剤等の製紙用内添薬品を適宜含有させてもよい。また、製造される紙は、通常、坪量が１０～４００ｇ／ｍ^{2}程度である。
【実施例】
【００５６】
以下に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下において「部」および「％」は、特に断りがない限り、それぞれ質量部および質量％を意味する。
【００５７】
＜分子量の測定＞
カチオン性樹脂（Ｉ）およびアニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ）の重量平均分子量は、以下の測定条件でＧＰＣに多角度光散乱検出器を接続したＧＰＣ－ＭＡＬＬＳ法により得た。
ＨＰＬＣ：Ａｇｉｌｅｎｔ１１００シリーズ
カラム：昭和電工株式会社製ＳＨＯＤＥＸ　ＳＢ８０６ＭＨＱ
溶離液：硝酸ナトリウムを含むリン酸塩緩衝液（ｐＨ３）
流速：１．０ｍｌ／分
検出器１：ワイアットテクノロジー社製　多角度光散乱検出器ＤＡＷＮ
検出器２：昭和電工（株）製　示唆屈折率検出器ＲＩ－１０１
【００５８】
＜カチオン性樹脂（Ｉ）の合成＞
［合成例１］
撹拌機、温度計、還流冷却管および窒素導入管を付けた１リットルの四つ口フラスコに６５％ジアリルジメチルアンモニウムクロライド水溶液１０３．４７部（（ａ）と（ｂ）成分の合計１００モル％とした場合の５０．０６モル％に相当）、イオン交換水４１０．００部を仕込み、窒素ガス雰囲気下で８０℃まで昇温した。次いで、５０％アクリルアミド水溶液１４１．８２部（（ａ）と（ｂ）成分の合計１００モル％とした場合の４９．９４モル％に相当）、次亜リン酸ナトリウム・一水和物０．２５部（（ａ）と（ｂ）成分の合計１００モル％に対して０．１２モル％に相当）、イオン交換水２３．００部を混合させ

たモノマー水溶液、および過硫酸アンモニウム２．７４部、およびイオン交換水８０．００部を混合させた重合開始剤水溶液を６時間かけて別々のラインにて滴下により投入した。滴下中、フラスコ内の温度は８５℃になるよう適宜フラスコの冷却または過熱を行った。滴下終了からさらに１時間８５℃で保持した後、イオン交換水３５．００部を加え冷却した。２５℃に冷却後、反応溶液に２５％水酸化ナトリウム水溶液を加え、ｐＨを４．０に調整することで固形分２５％のカチオン性樹脂（Ｉ-１）を得た。得られたカチオン性樹脂（Ｉ-１）を構成するモノマー単位の割合（モル％）、固形分、粘度、ｐＨ、および分子量を表１に示す。

【００５９】

［合成例２、比較合成例１］

カチオン性樹脂（Ｉ-１）を構成するモノマー単位の割合を表１のように変えた以外は、合成例１と同様にしてカチオン性樹脂（Ｉ-２、Ｉ-６）を得た。カチオン性樹脂（Ｉ-２、Ｉ-６）の固形分、粘度、ｐＨ、および分子量を表１に示す。

【００６０】

［合成例３］

撹拌機、温度計、還流冷却管および窒素導入管を付けた１リットルの四つ口フラスコに６５％ジアリルジメチルアンモニウムクロライド水溶液３７３．０８部、イオン交換水４１０．００部を仕込み、窒素ガス雰囲気下で８０℃まで昇温した。次いで、過硫酸アンモニウム３．０８部、およびイオン交換水１００．００部を混合させた重合開始剤水溶液を７時間かけて別々のラインにて滴下により投入した。滴下中、フラスコ内の温度は８５℃になるよう適宜フラスコの冷却または過熱を行った。滴下終了からさらに１時間８５℃で保持した後、イオン交換水１０５．００部を加え冷却した。２５℃に冷却後、反応溶液に２５％水酸化ナトリウム水溶液を加え、ｐＨを４．０に調整することで固形分２５％のカチオン性樹脂（Ｉ-３）を得た。得られたカチオン性樹脂（Ｉ-３）を構成するモノマー単位の割合（モル％）、固形分、粘度、ｐＨ、および分子量を表１に示す。

【００６１】

［合成例４］

撹拌機、温度計、還流冷却管および窒素導入管を付けた１リットルの四つ口フラスコにジメチルアミノエチルメタクリレート２２０．０９部、メタリルスルホン酸ナトリウム１．５５部（（ａ）と（ｂ）成分の合計１００モル％に対し、０．７０モル％に相当）、イオン交換水４２０．００部を仕込み、さらに３０％硫酸水溶液２２８．８２部を加えｐＨを３．０に調整した後、窒素ガス雰囲気下で８０℃まで昇温した。次いで、過硫酸アンモニウム１．６０部、およびイオン交換水４０．００部を混合させた重合開始剤水溶液を２時間かけて別々のラインにて滴下により投入した。滴下中、フラスコ内の温度は８５℃になるよう適宜フラスコの冷却または過熱を行った。滴下終了からさらに１時間８５℃で保持した後、イオン交換水６０．００部を加え冷却することで固形分３０％のカチオン性樹脂（Ｉ-４）を得た。得られたカチオン性樹脂（Ｉ-４）を構成するモノマー単位の割合（モル％）、固形分、粘度、ｐＨ、および分子量を表１に示す。

【００６２】

［合成例５］

撹拌機、温度計、還流冷却管および窒素導入管を付けた１リットルの四つ口フラスコに７７％ジメチルアミノエチルメタクリレートメチルクロライド４級化物水溶液３７４．９９部、メタリルスルホン酸ナトリウム１．５５部（（ａ）と（ｂ）成分の合計１００モル％とした場合の０．７０モル％に相当）、およびイオン交換水４９５．００部を仕込み、さらにクエン酸無水物１．００部を加えｐＨを２．５に調整した後、窒素ガス雰囲気下で８０℃まで昇温した。次いで、過硫酸アンモニウム１．６０部、およびイオン交換水４０．００部を混合させた重合開始剤水溶液を２時間かけて別々のラインにて滴下により投入した。滴下中、フラスコ内の温度は８５℃になるよう適宜フラスコの冷却または過熱を行った。滴下終了からさらに１時間８５℃で保持した後、イオン交換水６０．００部を加え冷却することで固形分３０％のカチオン性樹脂（Ｉ-５）を得た。得られたカチオン性樹脂（

Ｉ-５）を構成するモノマー単位の割合（モル％）、固形分、粘度、ｐＨ、および分子量を表１に示す。

【００６３】

【表１】

	カチオン性樹脂（I）組成			物性			
	成分（a）［モル%］	成分（b）［モル%］	成分（d）［モル%］	固形分［%］	粘度［mPa·s］	pH	分子量
合成例1（I-1）	DADMAC 50.06	AAm 49.94	SPH 0.12	25	84	4.0	10万
合成例2（I-2）	DADMAC 75.05	AAm 24.95	SPH 0.06	25	78	4.0	8万
合成例3（I-3）	DADMAC 100.00	—	—	25	70	4.0	7万
合成例4（I－4）	DM 100	—	SMAS 0.70	30	390	2.5	8万
合成例5（I-5）	DMC 100	—	SMAS 0.70	30	260	2.5	6万
比較合成例1（I-6）	DADMAC 25.06	AAm 74.94	SPH 0.24	25	98	4.0	13万

【００６４】

表１中の略号は以下の通りである。

AAm：アクリルアミド

DADMAC：ジアリルジメチルアンモニウムクロライド

DM：ジメチルアミノエチルメタクリレート

DMC：ジメチルアミノエチルメタクリレートメチルクロライド４級化物

SMAS：メタリルスルホン酸ナトリウム

SPH：次亜リン酸ナトリウム・一水和物

-：用いていない

【００６５】

＜アニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ）の合成＞

［合成例６］

撹拌機、温度計、還流冷却管および窒素導入管を付けた１リットルの四つ口フラスコに、モノマー類［１］として２－アクリルアミド－Ｎ－グリコール酸１６．０４部（（ｂ）と（ｃ）成分の合計１００モル％とした場合の４．００モル％に相当）、５０％アクリルアミド水溶液１５６．９４部（（ｂ）と（ｃ）成分の合計１００モル％とした場合の４６．００モル％に相当）、メタリルスルホン酸ナトリウム２．２８部（（ｂ）と（ｃ）成分の合計１００モル％とした場合の０．６０モル％に相当）、イオン交換水３９０．００部を仕込み、窒素ガス雰囲気下で８０℃まで昇温した。次いで、過硫酸アンモニウム０．１１部を投入し、反応を開始させた。反応中、フラスコ内の温度は８５℃になるよう適宜フラスコの冷却または過熱を行った。反応開始から１時間後、モノマー類［２］として２－アクリルアミド－Ｎ－グリコール酸１６．０４部（（ｂ）と（ｃ）成分の合計１００モル％とした場合の４．００モル％に相当）、５０％アクリルアミド水溶液１５６．９４部（（ｂ）と（ｃ）成分の合計１００モル％とした場合の４６．００モル％に相当）、メタリルスルホン酸ナトリウム１．５２部（（ｂ）と（ｃ）成分の合計１００モル％に対して０．４０モル％に相当）、イオン交換水９０．００部を混合させたモノマー水溶液、および過硫酸アンモニウム０．３３部、およびイオン交換水４５．００部を混合させた重合開始剤水溶液を１時間かけて別々のラインにて滴下により投入した。滴下中、フラスコ内の温度は８５℃になるよう適宜フラスコの冷却または過熱を行った。滴下からさらに１時間８５

℃で保持した後、イオン交換水９０．００部を加え冷却することで固形分２０％のアニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ-１）を得た。得られたアニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ-１）を構成するモノマー単位の割合（モル％）、固形分、粘度、ｐＨ、および分子量を表２に示す。

【００６６】

[合成例７～１０、比較合成例２～５]

モノマー類［１］、モノマー類［２］の組成を表２に示すように変更した以外は、合成例６と同様の方法にてアニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ-２～ＩＩ-５、ＩＩ-７～１０）を得た。得られたアニオン性アクリルアミド系樹脂の固形分、粘度、ｐＨ、および分子量を表２に示す。

【００６７】

［合成例１１］

撹拌機、温度計、還流冷却管および窒素導入管を付けた１リットルの四つ口フラスコに、モノマー類［１］として５０％グリオキシル酸水溶液１５．４０部（（ｂ）と（ｃ）成分の合計１００モル％とした場合の４．００モル％に相当）、５０％アクリルアミド水溶液１７０．０２部（（ｂ）と（ｃ）成分の合計１００モル％とした場合の４６．００モル％に相当）、メタリルスルホン酸ナトリウム２．４７部（（ｂ）と（ｃ）成分の合計１００モル％に対して０．６０モル％に相当）、イオン交換水３８０．００部を仕込み、２５％水酸化ナトリウム水溶液１６．６４部を加えることでｐＨ９．０に調整した。次いで、窒素ガス雰囲気下で８０℃まで昇温し、過硫酸アンモニウム０．１２部を投入することで、反応を開始させた。反応中、フラスコ内の温度は８５℃になるよう適宜フラスコの冷却または過熱を行った。反応開始から１時間後、モノマー類［２］として５０％グリオキシル酸水溶液１５．４０部（（ｂ）と（ｃ）成分の合計１００モル％とした場合の４．００モル％に相当）、５０％アクリルアミド水溶液１７０．０２部（（ｂ）と（ｃ）成分の合計１００モル％とした場合の４６．００モル％に相当）、メタリルスルホン酸ナトリウム１．６４部（（ｂ）と（ｃ）成分の合計１００モル％に対して０．４０モル％に相当）、イオン交換水９０．００部を混合させ、さらに２５％水酸化ナトリウム水溶液１６．６４部を加えることでｐＨ９．０に調整したモノマー水溶液、および過硫酸アンモニウム０．３６部、およびイオン交換水４５．００部を混合させた重合開始剤水溶液を１時間かけて別々のラインにて滴下により投入した。滴下中、フラスコ内の温度は８５℃になるよう適宜フラスコの冷却または過熱を行った。滴下からさらに１時間８５℃で保持した後、イオン交換水８５．００部を加え冷却することで固形分２０％のアニオン性ポリアクリルアミド系樹脂（ＩＩ-６）を得た。得られたアニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ-６）を構成するモノマー単位の割合（モル％）、固形分、粘度、ｐＨ、および分子量を表２に示す。

【００６８】

【表２】

	アニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ）組成				物性			
	(b)+(c) [モル%]	成分 (c) [モル%]	成分 (b) [モル%]	成分 (d) [モル%]	固形分 [%]	粘度 [mPa・s]	pH	分子量
合成例6 (II-1)		AGA	AAm	SMAS	20	370	4.6	60万
	100	8	92	1				
	モノマー類 [1] 50	4	46	0.6				
	モノマー類 [2] 50	4	46	0.4				
合成例7 (II-2)		AGA	AAm	SMAS	15	9200	4.5	180万
	100	8	92	0.1				
	モノマー類 [1] 50	4	46	0.06				
	モノマー類 [2] 50	4	46	0.04				
合成例8 (II-3)		AGA	AAm	SMAS	20	60	4.5	20万
	100	8	92	2.5				
	モノマー類 [1] 50	4	46	1.5				
	モノマー類 [2] 50	4	46	1				
合成例9 (II-4)		AGA	AAm	SMAS	20	660	4.3	90万
	100	4	96	1				
	モノマー類 [1] 50	2	48	0.6				
	モノマー類 [2] 50	2	48	0.4				
合成例10 (II-5)		AGA	AAm	SMAS	20	240	4.7	40万
	100	16	84	1				
	モノマー類 [1] 50	8	42	0.6				
	モノマー類 [2] 50	8	42	0.4				
合成例11 (II-6)		Gly	AAm	SMAS	20	440	4.6	70万
	100	8	92	1				
	モノマー類 [1] 50	4	46	0.6				
	モノマー類 [2] 50	4	46	0.4				
比較合成例2 (II-7)		AAc	AAm	SMAS	20	710	3.5	90万
	100	8	92	1				
	モノマー類 [1] 50	4	46	0.6				
	モノマー類 [2] 50	4	46	0.4				
比較合成例3 (II-8)		IA	AAm	SMAS	20	360	4.3	60万
	100	4	96	1				
	モノマー類 [1] 50	2	48	0.6				
	モノマー類 [2] 50	2	48	0.4				
比較合成例4 (II-9)		AGA	AAm	SMAS	20	860	4.2	110万
	100	2	98	1				
	モノマー類 [1] 50	1	49	0.6				
	モノマー類 [2] 50	1	49	0.4				
比較合成例5 (II-10)		AGA	AAm	SMAS	20	150	4.8	30万
	100	25	75	1				
	モノマー類 [1] 50	12.5	37.5	0.6				
	モノマー類 [2] 50	12.5	37.5	0.4				

【００６９】

表２中の略号は以下の通りである。

AAm：アクリルアミド

AGA：２－アクリルアミド-N-グリコール酸

Gly：グリオキシル酸

IA：イタコン酸

AA：アクリル酸

SMAS：メタリルスルホン酸ナトリウム

【００７０】

［実施例１］

＜層間強度向上剤の調整＞

２００ｍＬビーカーに、固形分２５％のカチオン性樹脂（Ｉ-１）３６．００部、固形分２０％のアニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ-１）１０５．００部、イオン交換水９．００部を加え、固形分の質量比が（Ｉ-１）：（ＩＩ-１）＝３０：７０になるように撹拌・混合させることで固形分２０％の層間強度向上剤を得た。得られた層間強度向上剤を構成する樹脂の割合（質量%）、固形分、粘度、およびｐＨを表３に示す。

【００７１】

＜抄き合わせ紙の製造＞

カナディアン・スタンダード・フリーネス（ＣＳＦ）３００ｍＬの段ボール古紙からなる濃度３％のパルプスラリーに、撹拌下において硫酸アルミニウムをパルプに対して０．８％、両性ポリアクリルアミド系紙力増強剤（製品名『ＤＳ４４２１』、星光ＰＭＣ株式会社製）をパルプに対して０．８％添加した。次に、硫酸カルシウムを溶解させ電気伝導度１５０ｍＳ／ｍに調整した水でパルプスラリーを濃度０．２５％になるように希釈し、ノーブルアンドウッド製シートマシンにて抄紙し、坪量１００ｇ／ｍ^2、水分率９０％の湿紙を２枚製造した。片方の湿紙の片面に層間強度向上剤を層間強度向上剤固形分濃度０．５％に希釈し、層間強度向上剤固形分での塗布量が０．４ｇ／ｍ^{2}になるようにスプレーした後、塗布面にもう一方の湿紙を重ねプレスし、ドラムドライヤーにて８０℃で１００秒間、１２０℃で１２０秒間乾燥することで抄き合わせ紙を得た。

【００７２】
＜層間強度の測定＞
得られた抄き合わせ紙を、２３℃、５０％ＲＨ（相対湿度）の条件下、２４時間調湿した後、層間剥離強度（Ｔ字剥離強度：ＪＩＳ　Ｐ８１３９）の測定を行った。結果を表３に示す。
【００７３】
［実施例２～１２、比較例１～７］
カチオン性樹脂（Ｉ）とアニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ）を表３に示すように変えた以外は実施例１と同様にして層間強度向上剤を得た。得られた層間強度向上剤を構成する樹脂の割合（質量％）、固形分、粘度、およびｐＨを表３に示す。実施例１と同様の操作を行い、 層間強度向上剤をスプレーした抄き合わせ紙を作成し、実施例１と同様の層間剥離強度の評価を行った。結果を表３に示す。
【００７４】
［比較例８］
撹拌機、温度計、還流冷却管および窒素導入管を付けた１リットルの四つ口フラスコに６５％ジアリルジメチルアンモニウムクロライド水溶液９２．１７部（（ａ）～（ｃ）成分の合計１００モル％とした場合の１７．５０モル％に相当）、イオン交換水４１０．００部を仕込み、窒素ガス雰囲気下で８０℃まで昇温した。次いで、２－アクリルアミド－Ｎ－グリコール酸２３．３５部（（ａ）～（ｃ）成分の合計１００モル％とした場合の６．６０モル％に相当）、５０％アクリルアミド水溶液２２８．４８部（（ａ）～（ｃ）成分の合計１００モル％とした場合の７５．９０モル％に相当）、メタリルスルホン酸ナトリウム２．７８部（（ａ）～（ｃ）成分の合計１００モル％とした場合の０．８３モル％に相当）、イオン交換水１１５．００部を混合させたモノマー水溶液、および過硫酸アンモニウム０．９７部、およびイオン交換水４０．００部を混合させた重合開始剤水溶液を３時間かけて別々のラインにて滴下により投入した。滴下中、フラスコ内の温度は８５℃になるよう適宜フラスコの冷却または過熱を行った。滴下終了からさらに１時間８５℃で保持した後、イオン交換水９０．００部を加え冷却することで構成成分およびモル量は実施例３と同一の固形分２０％の層間強度向上剤を得た。得られた層間強度向上剤を構成するモノマー単位の割合（モル％）、固形分、粘度、ｐＨ、および分子量を表３に示す。
実施例１と同様の操作を行い、層間強度向上剤をスプレーした抄き合わせ紙を作成し、実施例１と同様の層間剥離強度評価を行った。結果を表３に示す。
【００７５】
［比較例９］（特開２００２－３１７３９３号公報の合成例１）
撹拌機、温度計、還流冷却管、および窒素ガス導入管を付した１リットル四つ口フラスコに、イオン交換水４０９．１ｇ、６５％ジアリルジメチルアンモニウムクロライド２８．２ｇ（１１．７モル％）を仕込み、９０℃まで昇温し、窒素ガス導入下、イオン交換水３０ｇ、５０％アクリルアミド水溶液１２２．３ｇ（８８．３モル％）、５％メタアリルスルホン酸ナトリウム１．２ｇ、０．５％トリアクリルホルマール３．７７ｇ、２０％過硫酸アンモニウム１．１ｇの混合溶液を２時間かけて滴下することにより重合反応を行ってジアリルジメチルアンモニウムクロライドとアクリルアミドとをモノマーユニットとして含有するカチオン性樹脂を形成した。
滴下終了後、更に、水３０ｇ、５０％アクリルアミド水溶液１２２．３ｇ（９３．８モル％）、イタコン酸７．４ｇ（６．２モル％）、５％メタアリルスルホン酸ナトリウム１．２ｇ（０．０４モル％）、０．５％トリアクリルホルマール３．７７ｇ、２０％過硫酸アンモニウム１．１ｇの混合溶液を２時間かけて滴下し、９０℃で更に２時間保持することにより反応を行い、固形分１５％のカチオン性樹脂とアニオン性アクリルアミド系樹脂からなる層間強度向上剤を得た。得られた層間強度向上剤固形分、粘度、およびｐＨを表３に示す。
実施例１と同様の操作を行い、層間強度向上剤をスプレーした抄き合わせ紙を作成し、実施例１と同様の層間剥離強度評価を行った。結果を表３に示す。

【００７６】
【表３】

	ｶﾁｵﾝ性樹脂(I)	ｱﾆｵﾝ性ｱｸﾘﾙｱﾐﾄﾞ系樹脂(II)	固形分(%)	粘度(mPa・s)	pH	(I):(II)	T字剥離強度(N/m)
実施例 1	I-1	II-1	２０	460	4.4	30:70	79
実施例 2	I-2	II-1	２０	430	4.4	30:70	80
実施例 3	I-3	II-1	２０	380	4.4	30:70	89
実施例 4	I-3	II-1	２０	690	4.3	10:90	82
実施例 5	I-3	II-1	２０	300	4.5	40:60	87
実施例 6	I-3	II-2	２０	2200	4.2	30:70	82
実施例 7	I-3	II-3	２０	90	4.4	30:70	86
実施例 8	I-3	II-4	２０	490	4.3	30:70	80
実施例 9	I-3	II-5	２０	290	4.5	30:70	84
実施例 10	I-3	II-6	２０	360	4.4	30:70	88
実施例 11	I-4	II-1	２０	500	4.3	30:70	74
実施例 12	I-5	II-1	２０	420	4.3	30:70	76
比較例 1	I-6	II-1	２０	510	4.4	30:70	69
比較例 2	I-3	II-1	２０	710	4.3	5:95	62
比較例 3	I-3	II-1	２０	250	4.6	60:40	64
比較例 4	I-3	II-7	２０	400	3.1	30:70	72
比較例 5	I-3	II-8	２０	370	4.3	30:70	72
比較例 6	I-3	II-9	２０	520	4.3	30:70	66
比較例 7	I-3	II-10	２０	280	4.6	30:70	69
比較例 8	(*1)		２０	610	4.3	30:70	64
比較例 9	(*2)		１５	2100	6.4	53:47	72

【００７７】
（＊１）使用した層間強度向上剤の構成モノマー組成は実施例３で使用した層間強度向上剤と同一ではあるが、すべての構成モノマーを共重合している点で実施例３の層間強度向上剤と異なる。
（＊２）特開２００２－３１７３９３号公報の合成例１
【００７８】
本発明の層間強度向上剤の構成成分の割合を満たさない比較例１～７に比べ、実施例１～１２は層間強度向上効果が優れていることがわかる。
【００７９】
また、比較例８のようにカチオン性樹脂（Ｉ）とアニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ）の構成成分を共重合した層間強度向上剤は、カチオン性樹脂（Ｉ）とアニオン性アクリルアミド系樹脂（ＩＩ）を混合した実施例３よりも層間強度向上効果が劣ることがわかる。
【００８０】
特開２００２－３１７３９３号公報記載の製造例１を参考として合成した層間強度向上剤を用いた比較例９は本発明の実施例１～１２に対比して層間強度向上効果が劣ることがわかる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開２００２－３１７３９３（ＪＰ，Ａ）
(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｄ２１Ｈ ２１／１８
Ｄ２１Ｈ ２７／００
Ｃ０８Ｆ ２２０／５６